

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-231673**

(43)Date of publication of application : **19.08.2003**

(51)Int.Cl. C07C381/12
C07C311/48
C08F 20/12
C08F 20/28
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : **2002-347574**

(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **29.11.2002**

(72)Inventor : **KAMABUCHI AKIRA
ARAKI KO**

(30)Priority

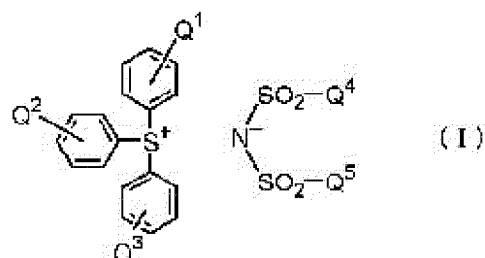
Priority number : **2001368237** Priority date : **03.12.2001** Priority country : **JP**

(54) SULFONIUM SALT AND USE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new sulfonium salt and a chemical amplification type positive resist composition with a good balance between sensitivity and resist form, suitable for excimer laser lithography, such as ArF and KrF.

SOLUTION: This invention includes (1) the sulfonium salt expressed by formula (I) (Q¹, Q² and Q³ are mutually different and independently H, OH, a 1-6C alkyl, or a 1-6C alkoxy. Q⁴ or Q⁵ are each independently a 1-8C perfluoroalkyl.), (2) the chemical amplifying type positive resist composition comprising a resin having a monomer unit with a group unstable to acids and itself is insoluble or hardly soluble in aqueous alkali solution, but soluble in the aqueous alkali solution by the action of an acid, and the sulfonium salt described in (1), and (3) and initiator composition for polymerization containing the compound described in (1) and a sensitizer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-231673

(P2003-231673A)

(43) 公開日 平成15年8月19日 (2003.8.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	2 H 0 2 5
311/48		311/48	4 H 0 0 6
C 0 8 F 20/12		C 0 8 F 20/12	4 J 1 0 0
20/28		20/28	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-347574 (P2002-347574)

(22) 出願日 平成14年11月29日 (2002.11.29)

(31) 優先権主張番号 特願2001-368237 (P2001-368237)

(32) 優先日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 釜淵 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 荒木 香

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

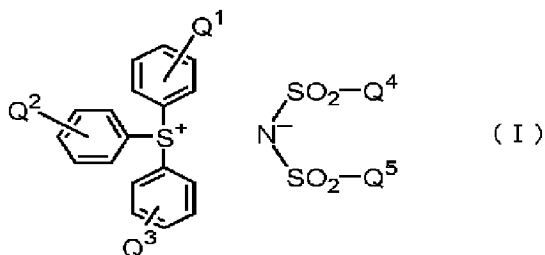
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 新規なスルホニウム塩を提供するとともに、これと樹脂成分とを含有し、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適し、感度とレジスト形状とのバランスがよい化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (1) 下式 (I) で示されるスルホニウム塩。



(式中、Q¹、Q²及びQ³は、3つが同一であることはなく、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。Q⁴、Q⁵は、互いに独立に炭素数1～8のパーフルオロア

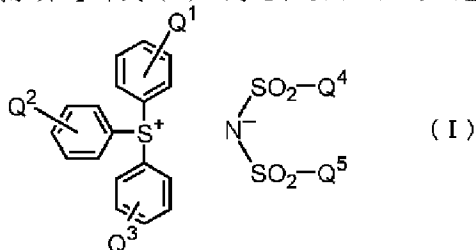
ルキル基を表す。)

(2) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、前記(1)に記載のスルホニウム塩とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

(3) 式(I)に記載の化合物と増感剤を含有する重合開始剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式 (I) で示されるスルホニウム塩。



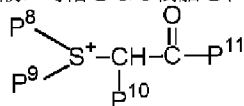
(式中、Q¹、Q²及びQ³は、3つが同一であることはなく、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す。Q⁴、Q⁵は、互いに独立に炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基を表す。)

【請求項 2】 式 (I) において、Q¹、Q²及びQ³のうち、一つがメチル基であり、他 2 つが水素である請求項 1 記載のスルホニウム塩。

【請求項 3】 式 (I) において、Q¹、Q²及びQ³のうち、一つが *tert*-ブチル基であり、他 2 つが水素である請求項 1 記載のスルホニウム塩。

【請求項 4】 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、請求項 1～3 のいずれかに記載のスルホニウム塩とを含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

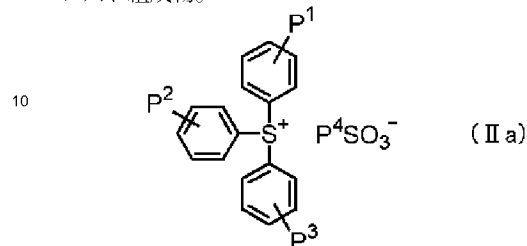
【請求項 5】 (A) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、



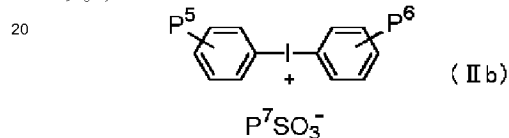
(式中、P⁸、P⁹は、互いに独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又は炭素数 3～10 のシクロアルキル基、又は記載の S⁺とともに環を完成する炭素数 3～7 の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも 1 個の -CH₂- が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P¹⁰ が水素原子を表し、P¹¹ が炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は P¹⁰ と P¹¹ が隣接する CHC(O) 基と一緒になって 2-オキシシクロアルキル基を表す。P¹² SO₃⁻ は、有機スルホナートイオンを表す。)

【請求項 6】 式 (I) における Q⁵、Q⁶ が互いに独立に、炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基であり、式 (IIa) における P⁴、式 (IIb) における P⁷ 及び式 (IIc) における P¹² が、互いに独立に、炭素数 1～8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭

(B) (b 1) 請求項 1～3 のいずれかに記載の化合物と、(b 2) 下式 (IIa) で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式 (IIb) で示されるジフェニルヨードニウム塩及び下式 (IIc) で示されるスルホニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種のオニウム塩とを含む酸発生剤と、を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、P¹～P³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、P⁴ SO₃⁻ は、有機スルホナートイオンを表す。)



(式中、P⁵、P⁶は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、P⁷ SO₃⁻ は、有機スルホナートイオンを表す。)



素数 6～12 の芳香族基又はカンファー基を表す請求項 5 記載の組成物。

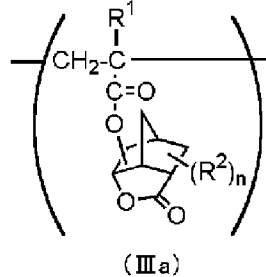
【請求項 7】 式 (I) で示されるスルホニウム塩と、式 (IIa) のトリフェニルスルホニウム塩及び式 (IIb) のジフェニルヨードニウム塩及び式 (IIc) のスルホニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種のオニウム塩とが、9：1～1：9 の重量割合で存在する請求項 5 又は 6 記載の組成物。

【請求項 8】 樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80 モル%である請求項 4～7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】 樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸 2-アルキル-2-アダムンチル又は(メタ)アクリル酸 1-(1-アダムンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項 4～8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】 樹脂がさらに、p-ヒドロキシスチレン

の重合単位、*m*-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されているもよい(メタ)アクリロキシ- γ -ブ



(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の数を表す。)

【請求項11】樹脂がさらに2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有する請求項9又は10に記載の組成物。

【請求項12】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項4～11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】さらに、界面活性剤を含有する請求項4～12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】請求項1に記載のスルホニウム塩及び増感剤を含有していることを特徴とする重合開始剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

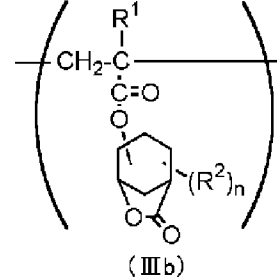
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスルホニウム塩、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物及び重合開始剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmの*g*線、波長365nmの*i*線、波長248nmの*KrF*エキシマレーザー、波長193nmの*ArF*エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmの*F2*エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線(EUV)が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザー等の、*g*線、*i*線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられている。

チロラクトンの重合単位、及び下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラク톤の重合単位、から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項9に記載の組成物。



【0004】しかしながら、従来公知のスルホニウム塩(例えば、特許文献1、非特許文献1参照)では、感度の高いものはレジスト形状が悪く、特に頭が丸くなり、逆にレジスト形状が良くなるスルホニウム塩では感度が低くなるという問題があった。

【特許文献1】特表平11-501909号公報(第3頁、20頁)

【非特許文献1】Research Disclosure, vol. 437, September, 1968(2000)(第1568～1569頁)

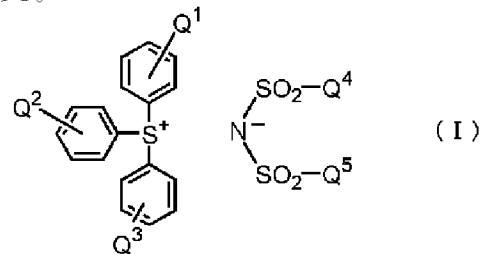
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規なスルホニウム塩を提供するとともに、これと樹脂成分とを含有し、*ArF*や*KrF*などのエキシマレーザーリソグラフィに適し、感度とレジスト形状とのバランスがよい化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、鋭意検討を加えた結果、パーフルオロアルキルスルホネート塩の代わりに特定のスルホネート塩を使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(1)下式(I)で示されるスルホニウム塩に係るものである。



(式中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、3つが同一であることはなく、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 Q

⁴、^Q⁵は、互いに独立に炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。)

【0008】また、本発明は、(2)酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、前記(1)に記載のスルホニウム塩とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。

【0009】さらに、本発明は、(3)式(I)記載の化合物と増感剤を含有する重合開始剤組成物に係るものである。

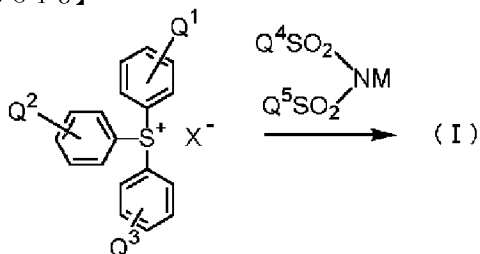
【0010】

【発明の実施の形態】本発明の式(I)で示されるスルホニウム塩において、^Q¹、^Q²及び^Q³は、これら3つがすべて同一であることはないことを特徴とし、これらのうち2つは同一でもよい。これら^Q¹、^Q²及び^Q³は、互いに独立に水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基であり、該アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合には直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、などが挙げられ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシなどが挙げられる。

【0011】また、式(I)において、^Q⁴と^Q⁵は、互いに独立に炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。具体的には、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられる。

【0012】式(I)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、次の反応スキームに従って製造することができる。

【0013】



【0014】式中、^Q¹、^Q²、^Q³、^Q⁴、^Q⁵は先に定義したとおりであり、Xは臭素や沃素のようなハロゲンを表し、Mはナトリウム、リチウム、カリウムのようなアルカリ金属、もしくは水素を表す。

【0015】式(I)で示されるスルホニウム塩の具体的な例としては、次のような化合物を挙げることができる。4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]

メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、

【0016】4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]-1-ブタンスルホンアミダート、

【0017】4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]メタンスルホンアミダート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロプロピル)スルホニル]メタンスルホンアミダートなど。

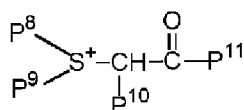
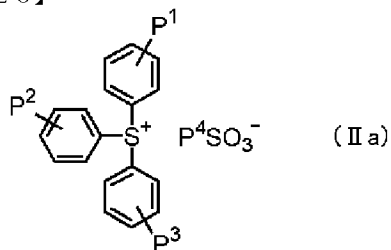
【0018】次に、本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物について説明する。本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、前記の式(I)で示されるスルホニウム塩とを含有することを特徴とする。

【0019】さらに、本発明の化学増幅型ポジ型レジス

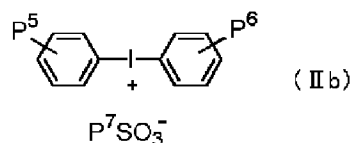
ト組成物は、(A) 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、

(B) (b1) 請求項1～3のいずれかに記載の化合物と、(b2) 下式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、下式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩及び下式(IIc)で示されるスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを含む酸発生剤と、を含有することとを特徴とする。

【0020】



10 (式中、P⁵、P⁶は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P⁷SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)



P¹²SO₃⁻ (IIc)

【0021】(式中、P⁸、P⁹は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基、又は記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-CH₂-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P¹⁰が水素原子を表し、P¹¹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていてもよい芳香環基を表すか、又はP¹⁰とP¹¹が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキソシクロアルキル基を表す。P¹²SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)

【0022】化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明における組成物では、該酸発生剤として、前記式(I)で示されるスルホニウム塩を単独もしくは、前記式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び前記式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩及び前記式(IIc)で示されるスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを併用する。

【0023】本発明の組成物におけるトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩及びスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を表す式(IIa)、(IIb)、(IIc)において、P¹、P²、P³、P⁵及びP⁶は、それぞれ、互いに独立に水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキ

シ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。また(IIc)において、

30 P⁸、P⁹は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基、又は記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-CH₂-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P¹⁰が水素原子を表し、P¹¹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、置換されていてもよい芳香環基を表すか、又はP¹⁰とP¹¹が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキソシクロアルキル基を表す。具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、またシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。また式(IIa)、(IIb)及び(IIc)において、陰イオンを構成するP⁴SO₃⁻、P⁷SO₃⁻、P¹²SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、P⁴、P⁷及びP¹²は、それぞれ独立に、炭素数1～12程度の有機基であれば良く、例えば炭素数1～8のパーフルオ

ロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、カンファースル基であることができる。炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基等の具体例としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【0024】式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩、式(IIc)で示されるスルホニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。トリフェニルスルホニウム塩(IIa)の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol.29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平8-311018号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。また、式(IIa)中のP¹、P²及び／又はP³が水酸基である化合物は、上記特開平8-311018号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0025】また、ジフェニルヨードニウム塩(IIb)の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol.81, 342 (1959)の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。また、スルホニウム塩(IIc)の製法としては、例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science., Polymer Chemistry Edition, Vol.17, 2877-2892 (1979)に記載の方法を応用して、相当するスルフィド化合物に相当するβ-ハロゲノケトンを作作用させて、スルホニウムハライドを生成させ、さらに相当するスルホン酸金属塩もしくはスルホン酸を作作用させることにより、スルホニウム塩を得ることができる。

【0026】式(IIa)、(IIb)、(IIc)に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム

塩、スルホニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0027】トリフェニルスルホニウム メタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム エタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム メタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム エタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

【0028】ジフェニルヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム メタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム エタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホナート、など。3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジブチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-フェニル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-ナフチル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタン

スルホナートなど

【0029】次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、それ自体ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものである。本発明における酸に不安定な基も、このように従来から知られている各種のものであることができる。酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

【0030】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられ

る。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

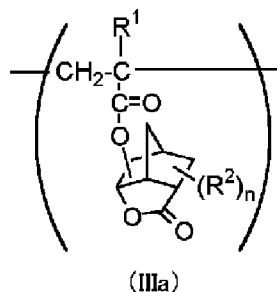
【0031】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは通常、2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0032】本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有し得る他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。Ar F露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、Kr F露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

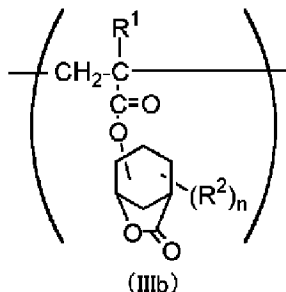
【0033】特に、本発明における樹脂において、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、下式(II Ia)、(III b)で示される脂環式ラクトンの重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0034】

13



14

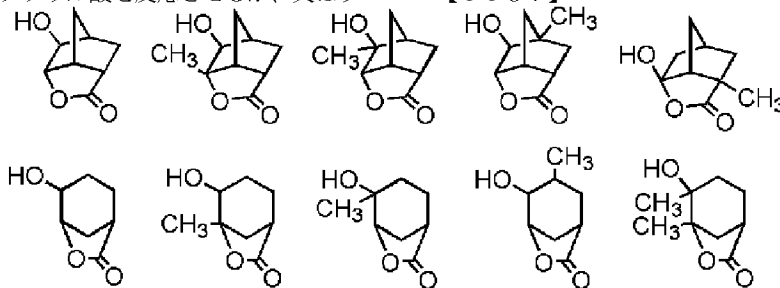


【0035】（式中、 R^1 、 R^2 は互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の数を表す。）

【0036】（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、（メタ）アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを（メタ）アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、（メタ）アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又はラ

クトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式（IIIa）、（IIIb）で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの（メタ）アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと（メタ）アクリル酸類との反応により製造し得る（例えば特開2000-26446号公報）。

【0037】



30

【0038】（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、（メタ）アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 α -（メタ）アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -（メタ）アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式（IIIa）、（IIIb）で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位はまたレジストの解像性の向上にも寄与する。

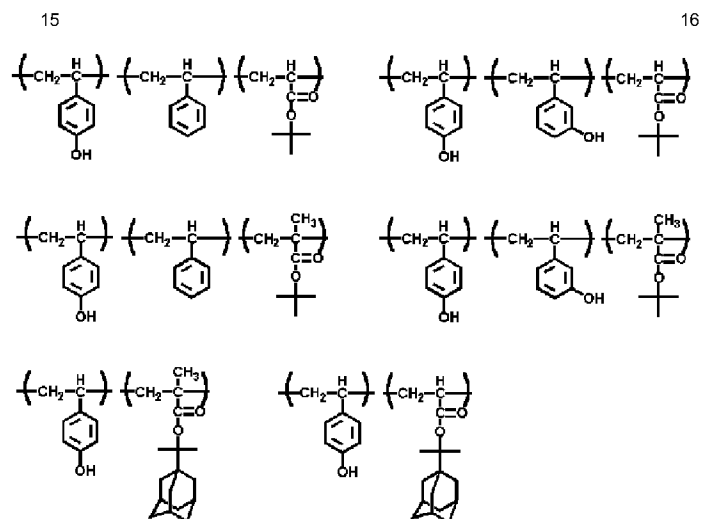
【0039】ここで、（メタ）アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル-

γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

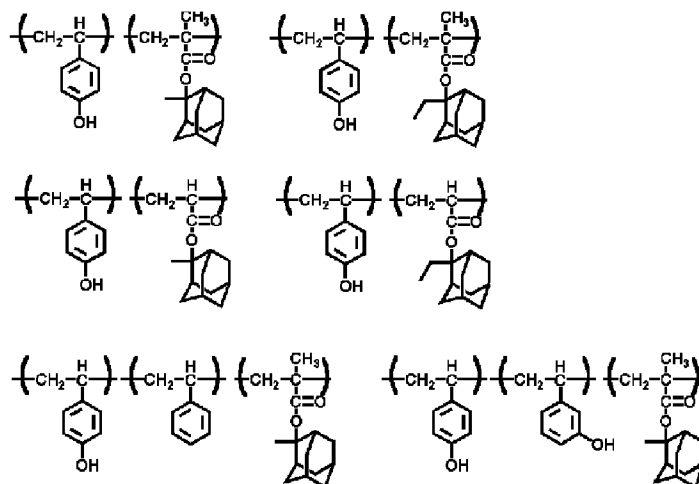
【0040】KrFエキシマレーザ露光の場合は、樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても十分な透過率を得ることができる。具体的に

は、以下に示されるようなp-またはm-ヒドロキシスチレン共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

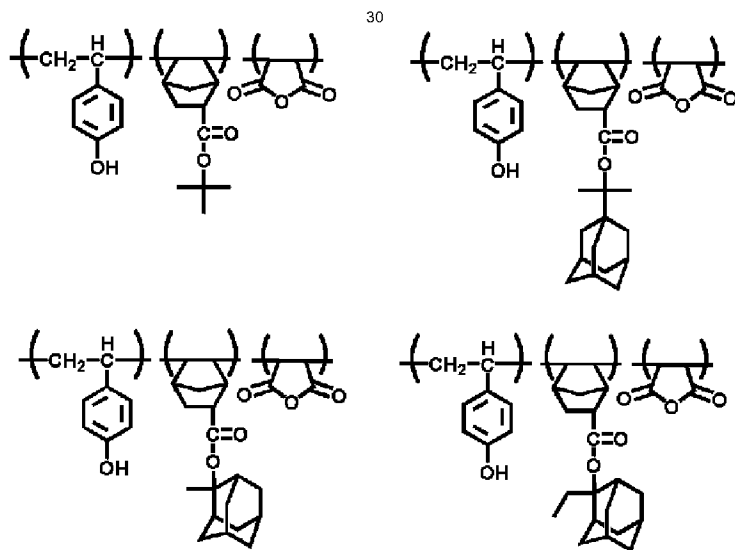
【0041】



【0042】



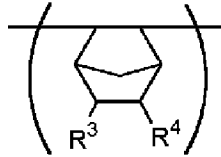
【0043】



【0044】これらの場合、酸に不安定な基としては、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッチング耐性の面で有利である。

【0045】また2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2

ーノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2ーノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(IV)で表すことができる。また脂



(IV)

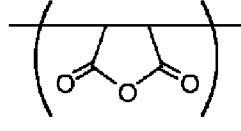
【0047】ここで、式(IV)中のR³及びR⁴は互いに独立に、水素、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくはは基-COOZ(Zはアルコール残基である)を表すか、又はR³とR⁴が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。R³及び／又はR⁴がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2ーヒドロキシエチルなどが挙げられる。R³及び／又はR⁴が基-COOZである場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1～8程度のアルキル、2ーオキソオキソランー3ー又は4ーイルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、R³及び／又はR⁴が-COOZで示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2ーヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2ーオキソオキソランー3ーイルオキシカルボニル、2ーオキソオキソランー4ーイルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0048】また式(IV)で示される2ーノルボルネンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

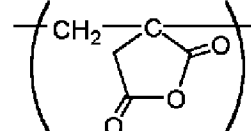
【0049】2ーノルボルネン、2ーヒドロキシ5ーノルボルネン、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸メチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸-t-ブチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5ーノルボルネン-2ーカ

肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(V)及び(VI)で表すことができる。

【0046】



(V)



(VI)

ルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5ーノルボルネン-2ーカルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5ーノルボルネン-2-メタノール、5ーノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など。

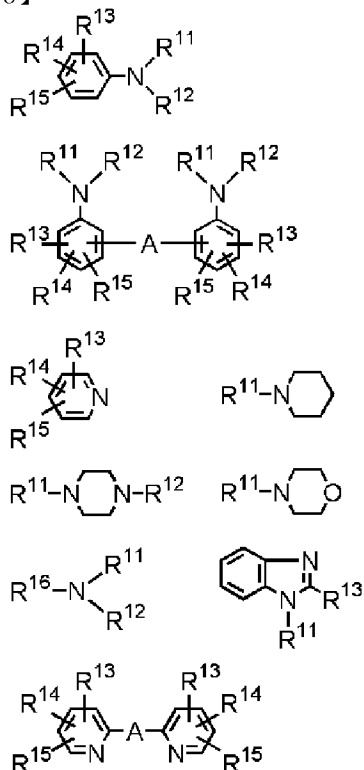
【0050】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を10～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位を用いる場合は、この単位が樹脂全体のうち15モル%以上となるようにするのが有利である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、α-(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、β-(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位、ヒドロキシステレンの重合単位、式(IV)で示される2ーノルボルネンの重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位、式(VI)で示される無水イタコン酸の重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20～90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

【0051】なお、2ーノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

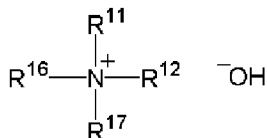
【0052】また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素

有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0053】



【0054】



【0055】式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましく、該アリールは、炭素数 6～10 程度が好ましい。 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が

好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましく、該アリールは、炭素数 6～10 程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数 1～6 程度が好ましい。 R^{16} は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数 1～6 程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度が好ましい。A は、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数 2～6 程度であることが好ましい。また、 R^{11} ～ R^{17} において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0056】このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピペリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジロキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジ

ピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

【0057】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ペペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0058】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80~99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1~20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。本発明において、式(I)のスルホニウム塩と、式(IIa)のトリフェニルスルホニウム塩、式(IIb)のヨードニウム塩及び式(IIc)のスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を酸発生剤として併用する場合、両者は通常、9:1~1:9程度、さらには8:2~2:8程度の重量割合で用いるのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01~1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0059】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類；γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0060】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液で

あることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0061】また、本発明のスルホニウム塩は、増感剤とともに使用でき、カチオン重合性化合物の重合開始剤組成物として使用できる。

【0062】本発明における増感剤としては、スルホニウム塩の光反応を促進するものを指す。例えば、水素ラジカルを容易に放出する化合物、ラジカル重合禁止剤、スルホニウム塩の光反応過程でスルホニウム塩と反応し、結果的にプロトンを放出する化合物、電子供与体等が挙げられる。例えば、フェノチアジン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン等の9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-塩化チオキサントン等のチオキサントン誘導体、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、1-ナフトール、2-メトキシナフタレン等の少なくとも一つの水酸基またはアルコキシ基を有するナフタレン誘導体である。

【0063】本発明の重合開始剤組成物におけるスルホニウム塩と増感剤の配合割合はスルホニウム塩10部に対して、増感剤0.005部~10部、好ましくは0.01部~5部である。

【0064】カチオン重合性化合物とは、生長鎖がカルボニウムイオンやオキソニウムイオンのようにカチオンである付加重合を行うことのできるモノマーのことを指し、例えばビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物等が挙げられる。上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

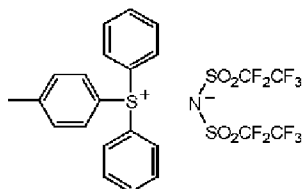
【0065】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0066】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

フラスコにジフェニルスルホキシド7.58部、パーフルオロエタンスルホンイミド15部、トルエン75.81部を仕込み、ここに無水トリフルオロ酢酸15.74部を滴下し、室温で16時間攪拌した。分液し、トルエン層を捨てクロロホルム113.71部を加えた。ここにイオン交換水56.86部を加え洗浄を行った。これを10回繰り返し、濃縮することで目的物1.9部を得た。この化合物が次式で示される4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダートであることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0067】



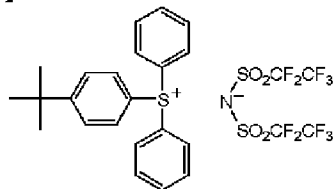
【0068】¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン): δ(ppm)

2.45(s, 3H); 7.59-7.88(m, 14H)

【0069】¹⁹F-NMR(クロロホルム-d、外部標準物質ヘキサフルオロベンゼン): δ(ppm) -83.35(s, 6F); -122.21(s, 4F).

【0070】酸発生剤合成例2: 酸発生剤B2の合成
フラスコに4-tertブチルフェニルジフェニルスルホニウム アイオダート20部、メタノール300部を仕込み、ここにパーフルオロエタンスルホンイミド17.34部とイオン交換水20部、メタノール20部の溶液を滴下した。室温で攪拌した後、濃縮し、ここへクロロホルム500部を加えた。これにイオン交換水100部を加え洗浄を行った。その後濃縮することで目的物26.89部を得た。この化合物が次式で示される4-tertブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N-[(パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミダートであることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0071】



【0072】¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準

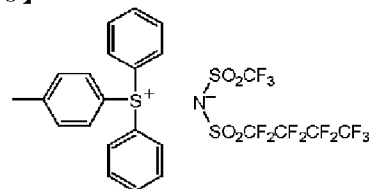
物質テトラメチルシラン): δ(ppm)

1.34(s, 9H); 7.78-7.89(m, 14H)

【0073】¹⁹F-NMR(クロロホルム-d、外部標準物質ヘキサフルオロベンゼン): δ(ppm) -83.53(s, 6F); -122.25(s, 4F).

【0074】酸発生剤合成例3: 酸発生剤B3の合成
フラスコにジフェニルスルホキシド2.23部、(トリフルオロメタンスルホン)パーフルオロブタンスルホンイミド5部、トルエン22.34部を仕込み、ここに無水トリフルオロ酢酸4.64部を滴下し、室温で攪拌した。分液し、トルエン層を捨てクロロホルム160部を加えた。ここにイオン交換水40部を加え洗浄を行った。ついで濃縮することで目的物5.65部を得た。この化合物が次式で示される4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N-[(パーフルオロブタン)スルホニル]-1-メタンスルホンアミダートであることを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0075】



【0076】¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン): δ(ppm)

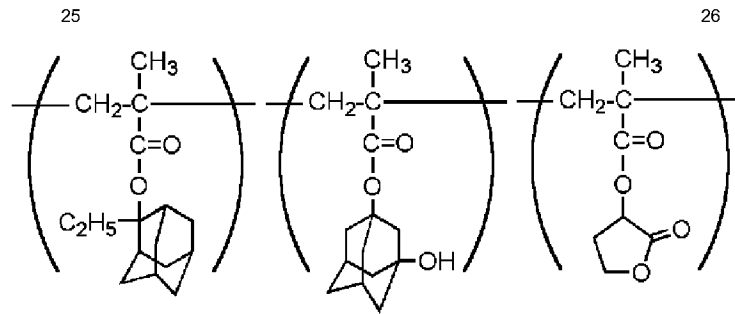
2.45(s, 3H); 7.59-7.89(m, 14H)

【0077】¹⁹F-NMR(クロロホルム-d、外部標準物質ヘキサフルオロベンゼン): δ(ppm) -83.75(s, 3F); -85.32(s, 3F); -118.30(s, 2F); -126.01(s, 2F); --130.68(s, 2F).

【0078】樹脂合成例1(樹脂A1の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及びα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂A1とする。

【0079】



【0080】次に、以上の樹脂合成例で得られた樹脂のし、評価した。
 ほか、以下に示す原料を用いてレジスト組成物を調製 10 【0081】

<酸発生剤>

- B1：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N- [(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート
 B2：4-tertブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-N- [(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート
 B3：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロ-N- [(パーフルオロプロパン) スルホニル] -1-メタンスルホンアミダート
 C1：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート
 C2：トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-N- [(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート
 C3：トリ- (4-tertブチルフェニル) スルホニウム パーフルオロ-N- [(パーフルオロエチル) スルホニル] -1-エタンスルホンアミダート

<クエンチャー>

- D1：2, 6-ジイソプロピルアニリン、

<溶剤>

- E1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部
 γ-ブチrolラクトン 3部

【0082】実施例1及び比較例1

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μm 30
 のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0083】樹脂（種類及び量は表1記載）

酸発生剤（種類及び量は表1記載）

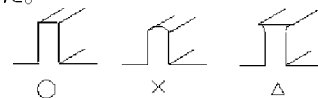
クエンチャー（種類及び量は表1記載）

溶剤（種類及び量は表1記載）

【0084】シリコンウェハにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“ARC-25-8”を塗布して215℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ780 Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上 40
 に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39 μmとなるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、130℃で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハに、ArFエキシマステッパ（株）ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、σ=0.6を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130℃で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶 50

液で60秒間のパドル現象を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0085】実効感度：0.18 μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。
 解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。
 形状：実効感度の露光量での0.16 μmのラインアンドスペースパターンのレジストのトップ形状が矩形であれば○、丸まっていれば×、T-トップ形状であれば△と表示した。



【0086】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤
実施例 1	A1/10部	B1/0.17部	D1/0.0075部	E1
実施例 2	A1/10部	B2/0.18部	D1/0.0075部	E1
実施例 3	A1/10部	B3/0.18部	D1/0.0075部	E1
比較例 1	A1/10部	C1/0.2部	D1/0.0075部	E1
比較例 2	A1/10部	C2/0.17部	D1/0.0075部	E1
比較例 3	A1/10部	C3/0.21部	D1/0.0075部	E1

【0087】

【表2】

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	形状
実施例 1	2 1	0.16	○
実施例 2	2 5	0.15	○
実施例 3	2 5	0.16	○
比較例 1	1 7	0.15	×
比較例 2	1 8	0.16	×
比較例 3	3 6	0.15	△

組成物は、比較例にくらべてバランスよく高感度であり、かつレジスト形状が良好である。

【0089】

【発明の効果】本発明のスルホニウム塩は、エネルギー活性であり、レジスト中の構成物として好適に使用できる。また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物は、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適しており、感度とレジスト形状とのバランスがよく、工業的価値が大きい。

20

【0088】表2に示されるように、実施例のレジスト

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA03 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BG00 CB14
CB16 CC20 FA17
4H006 AA01 AA03 AB40 AB78 TN50
4J100 AL08P AL08Q BA11Q BA15Q
BC07P BC07Q BC09P BC53Q
JA37 JA38